

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 748 392

②1 N° d'enregistrement national :

96 05917

⑤1 Int Cl⁶ : A 61 K 7/075

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.05.96.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 14.11.97 Bulletin 97/46.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦2 Inventeur(s) : CAUWET MARTIN DANIELE, LION
BERTRAND et MONDET JEAN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMERE POLYAMPHOLYTE ET D'UN ORGANOPOLYSILOXANE NON-VOLATIL ET INSOLUBLE DANS L'EAU.

⑤7 L'invention a pour objet une composition pour le traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins:

a) un polymère polyampholyte comportant dans la chaîne en position latérale par rapport à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids et à 20°C;

b) un organopolysiloxane non-volatil, non-hydrosoluble de viscosité supérieure à $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (300 centistokes).

FR 2 748 392 - A1



**COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES
CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMERE POLYAMPHOLYTE ET D'UN
ORGANOPOLYSILOXANE NON-VOLATIL ET INSOLUBLE DANS L'EAU**

5

La présente invention est relative à de nouvelles compositions pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux contenant l'association d'un polymère polyampholyte et d'un organopolysiloxane non-volatil, non-hydrosoluble ainsi que leurs utilisations.

10

On recherche depuis quelques années dans le domaine des shampoings et après-shampoings des produits conditionneurs des cheveux permettant d'apporter des effets cosmétiques supplémentaires après application et rinçage tels que la douceur, la souplesse, un bon démêlage, un effet brillant et/ou un effet coiffant.

15

On connaît dans l'art antérieur que les silicones sont des produits cosmétiques particulièrement recherchés dans les formulations capillaires pour leurs propriétés de conditionnement des cheveux, leurs propriétés adoucissantes, démêlantes et leur apport de brillance. Ces ingrédients présentent l'inconvénient, lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions capillaires rincées de se déposer difficilement et de façon irrégulière sur les cheveux à l'application et après rinçage et de ne pas pouvoir apporter aux cheveux les effets recherchés propres aux silicones.

20

On a envisagé dans la demande de brevet JP 7-15115 et le brevet USP 4.994.088 des compositions shampoings à base de polymères polyampholytes. Il s'agit de polymères polyélectrolytes particuliers ayant des quantités équimolaires (ou pratiquement équimolaires) de charges négatives et de charges positives. Ces polymères sont généralement insolubles dans l'eau et présentent généralement la caractéristique de se déposer sur les cheveux par dilution et précipitation lors de l'étape de rinçage et de fixer et/ou de maintenir la chevelure après application du shampoing.

25

30

La demanderesse a découvert qu'en associant à des organopolysiloxanes non volatiles, non solubles dans l'eau de viscosité que l'on définira plus loin ces polymères polyampholytes, on pouvait obtenir de manière surprenante des compositions capillaires rincées à base de silicones ne présentant pas les inconvénients évoqués ci-dessus, produisant de meilleures performances cosmétiques notamment au niveau du toucher et du démêlage ainsi que de bonnes propriétés coiffantes.

35

D'autre part, la demanderesse a découvert de manière inattendue qu'en associant les silicones de l'invention aux polyampholytes, on améliorerait sensiblement les performances cosmétiques du polyampholyte.

40

Les compositions selon l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :

45

a) un polymère polyampholyte comportant dans la chaîne ou en position latérale par rapport à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives ; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1 % en poids et à 20° C ;

50

b) un organopolysiloxane non-volatil, non-hydrosoluble de viscosité supérieure à $3 \cdot 10^{-5}$ m²/s (300 centistokes).

Les polyorganopolysiloxanes de l'invention présentent de préférence une viscosité supérieure à $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (500 centistokes) et plus particulièrement supérieure à $10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (1000 centistokes).

- 5 Parmi les polyorganosiloxanes de l'invention de viscosité supérieure à $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, on peut citer :
- (i) les polyalkylsiloxanes ;
 - (ii) les polyarylsiloxanes ;
 - (iii) les polyalkylarylsiloxanes ;
 - 10 (iv) les gommes de silicone ;
 - (v) les résines de silicone ;
 - (vi) les polyorganosiloxanes, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ;
 - 15 (vii) les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives ;
 - (viii) les polymères siliconés greffés, à squelette organique non siliconé, constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère polysiloxane ;
 - 20 (ix) les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère organique ne comportant pas de silicone ;
 - 25 (x) ou leurs mélanges.

Parmi les polyalkylsiloxanes, on peut citer principalement :

- 30 - les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle, comme par exemple, et à titre non limitatif, les huiles SILBIONE de la série 70047 commercialisées par RHONE POULENC, l'huile 47 V 500 000 de RHONE POULENC ou certaines VISCASIL de la GENERAL ELECTRIC ;
- 35 - les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux hydroxydiméthylsilyle telles que les huiles de la série 48 V de RHONE POULENC.

40 Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également mentionner les polyalkylsiloxanes vendus par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations commerciales ABILWAX 9800 et ABILWAX 9801 qui sont des polyalkyl($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)siloxanes.

45 Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylméthylphénylsiloxanes ou les polydiméthyldiphénylsiloxanes, linéaires ou ramifiés tels que le produit DC 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING.

50 Les gommes de silicone, conformes à l'invention, sont des polyorganosiloxanes de masse moléculaire comprise entre 200.000 et 1.000.000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant choisi dans le groupe constitué par les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes, les huiles polyphénylméthylsiloxanes, les isoparaffines, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane, le tétradécane ou leurs mélanges.

On cite, par exemple, les composés suivants :

- 55 - polydiméthylsiloxane,
- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],

- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],

5 On peut citer, par exemple, les mélanges suivants :

10 1) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (CYCLOMETHICONE) tels que le produit Q2 1401 vendu par la société DOW CORNING ;

15 2) les mélanges formés à partir d'une gomme de polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tels que le produit SF 1214 SILICONE FLUID de GENERAL ELECTRIC qui est une gomme SE 30 de poids moléculaire 500.000 solubilisée dans la SF 1202 SILICONE FLUID (décaméthylcyclopentasiloxane) ;

20 3) les mélanges de deux polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité différente, notamment d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS tels que les produits SF 1236 et CF 1241 de la GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une huile Se 30 définie ci-dessus de viscosité $20 \text{ m}^2/\text{s}$ et d'une huile SF 96 de viscosité $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (15% de gomme SE 30 et 85% d'huile SF 96). Le produit CF 1241 est le mélange d'une gomme SE 30 (33%) et d'une PDMS (67%) de viscosité $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$.

25 Les résines de silicone conformes à l'invention sont de préférence des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

— $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{SiO}_{4/2}$, dans lesquelles R désigne un groupe hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux où R désigne un radical alkyle inférieur ou phényle.

30 Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous le nom DOW CORNING 593 par DOW CORNING ou ceux vendus sous le nom SILICONE FLUID SS 4267 par la GENERAL ELECTRIC et qui sont des diméthyl/triméthylpolylsiloxanes.

35 Les polyorganosiloxanes organomodifiés de l'invention sont des polyorganosiloxanes tels que définis précédemment, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

40 On cite, par exemple, les polyorganosiloxanes comportant :

a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy, comportant éventuellement des groupes alkyle, tels que le produit dénommé lauryl méthicone copolyol vendu sous le nom Q2 5200 par DOW CORNING ;

45 b) des groupements (per)fluorés, comme les groupements trifluoroalkyls tels que, par exemple, ceux vendus par SHIN ETSU sous le nom FL 100 ;

c) des groupements hydroxyacylamino tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0342 834 ;

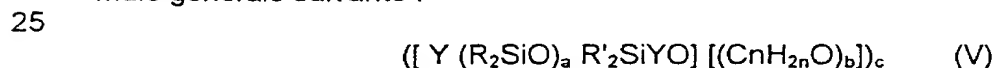
50 d) des groupements thiols ;

e) des groupements carboxylates, tels que les produits décrits dans le brevet européen EP 185 507 de CHISSO CORPORATION ;

55

- f) des groupements hydroxylés, tels que les polyorganopolysiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR 85-16334 et en particulier les polyorganopolysiloxanes à fonction γ -hydroxypropyle ;
- 5 h) des groupements alcoxylés comportant au moins 12 atomes de carbone, tels que le produit SILICONE COPOLYMER F755 de SWS SILICONES et les produits ABILWAX 2428, ABILWAX 2434, ABILWAX 2440 de la société GOLDSCHMIDT.
- 10 i) des groupements acyloxyalkyls comportant au moins 12 atomes de carbone, tels que les polyorganosiloxanes décrits dans la demande de brevet français FR 88-17433 et en particulier les polyorganosiloxanes à fonction stéaroxypropyle.
- 15 j) des groupements aminés substitués ou non tels que les produits GP 7100 de GENESEE ou les produits KF 861, KF864, X22 380 D, X22 3801 C de SHIN ETSU
- k) des groupements ammoniums quaternaires ;
- l) des groupements amphotères ou bétainiques ;
- 20 m) des groupements bisulfites.

Les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives utilisés dans le cadre de la présente invention ont de préférence la formule générale suivante :



dans laquelle :

- 30 - R et R', identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
 - n est un nombre entier allant de 2 à 4,
 - a est un nombre entier supérieur ou égal à 5, de préférence compris entre 5 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- 35 - b est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
 - c est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 1000 et encore plus particulièrement entre 5 et 300.
- 40 - Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
 - le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10.000,
- 45 - les blocs siloxane représentent de 10 % environ à 95 % environ en poids du copolymère bloc,
 - le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3.000 et de préférence compris entre 5000 et 1000000 et encore plus particulièrement entre 10000 et 200000.

50

R et R' sont préférentiellement choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyls comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, les radicaux aryls comme par exemple phényle, naphtyle, les radicaux aralkyls comme par exemple benzyle, phényléthyle, les radicaux tolyle, xylile et cyclohexyle.

55

Y est de préférence -R"-, -R"-CO-, -R"-NHCO-, -R"-NH-CO-NH-R"'-NHCO-,
-R"-OCONH-R"'-NHCO-, où R" est un groupe alkylène divalent comme par exemple
l'éthylène, le propylène ou le butylène et R"' est un groupe alkylène divalent ou un
groupe arylène divalent comme -C₆H₄-, -C₆H₄-C₆H₄-, -C₆H₄-CH₂-C₆H₄-, -C₆H₄-C(CH₃)₂-
C₆H₄-.

Encore plus préférentiellement, Y représente un radical alkylène divalent, plus particuliè-
rement le radical -CH₂-CH₂-CH₂- ou le radical C₄H₈.

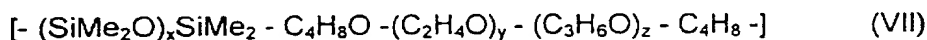
La préparation des copolymères blocs mis en oeuvre dans le cadre de la présente in-
vention est décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1, dont l'enseignement
est inclus à titre de référence dans la présente description.

Les copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène préférés selon l'invention
sont choisis parmi ceux de formule:



ou Me représente méthyle, n et m sont des entiers allant de 2 à 4, a est un entier supé-
rieur ou égal à 4, de préférence compris entre 5 et 200, b et d sont des entiers supé-
rieurs ou égaux à 0, de préférence compris entre 4 et 200, b + d est supérieur ou égal à
4, de préférence compris entre 4 et 200 et c est un nombre supérieur ou égal à 4, de
préférence compris entre 4 et 1000.

Parmi ces copolymères, on utilise plus particulièrement ceux ayant un motif récurrent de
formule :

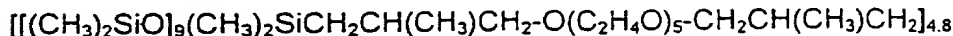
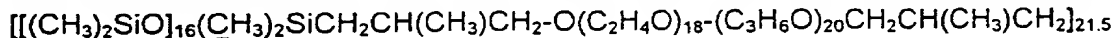
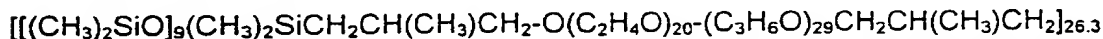
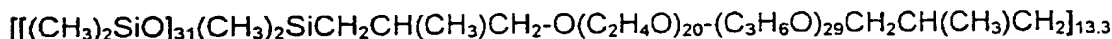
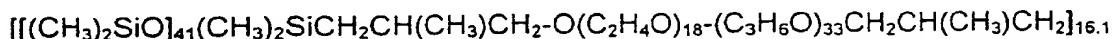


où x est un nombre compris entre 5 et 15 (bornes incluses), y est un nombre compris
entre 15 et 30 (bornes incluses) ; et z est un nombre compris entre 20 et 40 (bornes in-
cluses).

Parmi ces polymères, on utilise plus particulièrement ceux dont le rapport en poids si-
loxane/polyoxyalkylène est d'environ 20 et le rapport en poids polyoxyéthylène/polyoxy-
propylène est d'environ 65/35.

On peut également choisir des polymères dont l'unité répétitive est de formule (VI) et
dont le rapport en poids siloxane/polyoxyalkylène est d'environ 75 et le rapport en poids
polyoxyéthylène/polyoxypropylène est d'environ 50/50, des polymères dont le rapport en
poids siloxane/polyoxyalkylène est d'environ 35 et le rapport en poids polyoxyéthylène/
polyoxypropylène est d'environ 100/0, des polymères dont le rapport en poids siloxane/
polyoxyalkylène est d'environ 30 et le rapport en poids polyoxyéthylène/polyoxypropy-
lène est d'environ 0/100.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le copolymère bloc est choisi parmi
les copolymères suivants :



Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

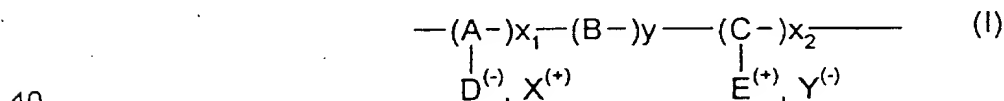
Les organopolysiloxanes de l'invention sont présents dans les compositions dans des proportions allant, de préférence, de 0,001 à 20 % en poids et de préférence de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les polymères "polyampholytes" correspondant à la définition indiquée ci-dessus, conformes à l'invention présentent une charge globale proche de zéro à un pH voisin de 7.

Ces polymères sont en général insolubles dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 0,1% en poids et à 20° C. Certains peuvent se solubiliser dans des solutions aqueuses d'électrolytes, de préférence contenant des électrolytes minéraux. Certains peuvent également se solubiliser directement dans une base lavante à base de tensio-actifs, d'autres se solubilisent dans une base lavante en présence supplémentaire d'électrolytes. La solubilité de ces polymères dans le milieu aqueux dépendra de la structure du polyampholyte choisi. D'une façon générale, ces polymères vont pouvoir se déposer sur les cheveux par dilution et précipitation lors du rinçage, qu'ils soient appliqués en présence ou non d'électrolytes et/ou de tensio-actifs.

Les polymères polyampholytes de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

(1) les polymères de formule suivante :



dans laquelle :

- A- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe D⁽⁻⁾

- D⁽⁻⁾ désigne un groupement anionique choisi dans le groupe constitué par :

- | | | |
|-------|----------------------------------|---|
| (i) | ---COO [⊖] | ; |
| (ii) | ---SO ₃ [⊖] | ; |
| (iii) | ---PO ₃ [⊖] | ; |
| (iv) | ---HPO ₃ [⊖] | ; |

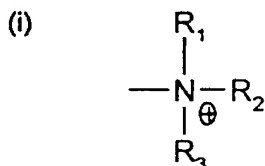
- X⁺ désigne un cation provenant de la neutralisation des groupes D par une base minérale ou organique ;

5 - B- est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, hydrophobe ou hydrophile, de préférence peu polaire ;

- C- est un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement - E^(*);

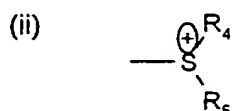
10

- E^(*) désigne un groupement cationique choisi dans le groupe constitué par :

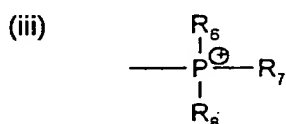


dans laquelle R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, désignent hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₂, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) ;

15



dans laquelle R₄ et R₅, identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;



où R₆, R₇ et R₈ identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

20

- Y⁽⁻⁾ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou de la quaternisation des groupes E ;

25

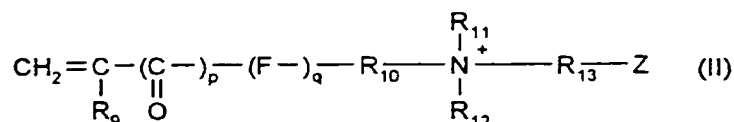
x₁, x₂ et y désignent respectivement les pourcentages en moles en groupe A, en groupe B et en groupe C ;

x₁ et x₂ étant identiques ou pratiquement identiques de telle sorte que la charge globale du polymère soit proche de 0 pour un pH voisin de 7 ; la somme x₁ + x₂ étant de préférence supérieure ou égale à 40 % mole et y étant de préférence inférieur ou égale à 60 % mole.

30

(2) les polymères bétainiques de formule suivante :

35



dans laquelle :

R_9 , R_{11} et R_{12} désignent, identiques ou différents un hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_4 , linéaire ou ramifié ;

Z désigne $COO^{(-)}$, $SO_3^{(-)}$ ou $HPO_3^{(-)}$;

5

F désigne $-NH$ ou O ou forme avec le groupe R_{10} un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en C_5 - C_7 ;

10

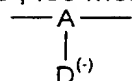
R_{10} et R_{13} désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné divalent en particulier un groupe $-(CH_2)_n-$ avec n entier allant de 1 à 4 ;

R_{10} peut former avec R_{11} et R_{12} un hétérocycle en C_5 - C_7 ;

p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

15

Dans la formule générale (I) telle que définie ci-dessus ; les monomères conduisant après copolymérisation aux motifs de structure :



20

- lorsque $D^{(-)}$ désigne la fonction carboxylate, sont choisis parmi les sels d'acides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques (cycloaliphatiques ou aromatiques tels que les sels de l'acide crotonique, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide vinylbenzoïque ; les sels des diacides carboxyliques tels que les sels de l'acide maléique, fumarique ou itaconique ainsi que leurs monoesters et monoamides ;

25

- lorsque $D^{(-)}$ désigne la fonction sulfonate, sont choisis parmi les sels de l'acide acrylamido 2-méthyl-2 propane sulfonique, de l'acide vinylsulfonique et de l'acide styrène sulfonique sous forme neutralisée ; les sels du (méth)acrylate de 2-sulfoéthyle ;

30

- lorsque $D^{(-)}$ désigne la fonction phosphonate, sont par exemple les sels de l'acide vinylphosphonique neutralisé.

Le contre ion $X^{(+)}$ associé à $D^{(-)}$ résulte en général de la neutralisation du groupe D par une base minérale telle que $NaOH$ ou KOH ou une base organique telle qu'une amine ou un aminoalcool.

35

Dans la formule générale (I), les monomères conduisant aux motifs de structure -B- sont choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique hydrophiles ou hydrophobes, plus particulièrement peu polaires et sont choisis de telle sorte que le polymère final ne soit pas soluble dans l'eau en l'absence d'électrolyte et/ou de tensio-actif.

40

A titre d'exemple, on peut citer les monomères vinyliques tels que les esters vinyliques en C_1 - C_{24} , linéaires, ramifiés ou cycliques, les oléfines comme l'éthylène, le styrène et ses dérivés substitués ; les esters ou les amides d'acide (méth)acrylique en C_1 - C_{24} linéaires, ramifiés ou cycliques.

45

Les monomères conduisant par copolymérisation aux motifs -B- peuvent être copolymérisés avec des macromères siliconés présentant une fonction vinylique terminale. Ils peuvent également être copolymérisés par des monomères à groupes fluorés ou perfluorés du type vinylique, allylique ou (méth)acrylique comme par exemple le fluorure de vinylidène, le chlorotrifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène ; les (meth)acrylates perfluorés

50

comme le (méth)acrylate de perfluorohexyle ou de perfluorooctyle.

Dans la formule générale (I), les monomères conduisant après copolymérisation aux

motifs de structure : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ | \\ \text{E}^{(*)} \end{array}$ sont choisis, de préférence parmi les

monomères, du type (méth)acrylique, vinylique, allylique ou diallylique comportant une fonction amine tertiaire quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

On peut citer par exemple :

5

- le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate,
- le diéthylaminoéthyl(méth)acrylate,
- le diméthylaminopropyl(méth)acrylate,
- le diméthylaminopropyl(méth)acrylamide,
- le 2-vinylpyridine,
- la 4-vinylpyridine,
- la diméthylallylamine,

10

quaternisés par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

15

Les polyampholytes de formule (I) particulièrement préférés sont choisis parmi les copolymères styrène sulfonate de sodium/chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate et les copolymères styrène sulfonate/chlorure de triméthylammonio propyl-(méth) acrylamide.

20

Les poids moléculaires des polyampholytes peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence supérieurs à 10.000.

Les polyampholytes de formule (II) particulièrement préférés sont choisis dans le groupe constitué par :

25

- le poly 1-vinyl-2-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde (J.C. SALAMONE, Polymer 1978, vol 19, P 1157) ;
- le poly 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-2-méthyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 2-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 2-méthyl-5-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly diméthyl (2 méthacryloxyéthyl) (3 sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le polydiéthyl (2-méthacryloxyéthoxy-2-éthyl)(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-4-(sulfobutyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly N-(3-sulfopropyl) N méthacrylamidopropyl N, N-diméthyl ammonium bétaine.

30

35

Ces polysulfobétaïnes sont citées dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering - Second Edition - vol 11, p 517.

40

Les polyampholytes de formule (I) peuvent être synthétisés par copolymérisation directe en solution dans l'eau avec ou sans électrolyte, par polymérisation en solution en milieu eau/solvant organique. Ils peuvent être obtenus par copolymérisation par précipitation ou polymérisation en dispersion dans un milieu eau/solvant organique. Les méthodes générales de polymérisation de ces polymères sont décrites dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, vol 11, p 521, Wiley Interscience.

45

Ils peuvent également être obtenus par polymérisation en émulsion inverse en présence d'eau et d'un solvant organique selon le procédé décrit dans l'article de J. M. CORPART et F. CANDAU, *Macromolecules*, vol. 26, n° 6 p 1333, 1993.

- 5 Ils peuvent être obtenus aussi par copolymérisation «micellaire» dans l'eau suivant un procédé décrit dans l'article I. LACIK, *Polymer*, (1995), 36 (16), 3197-3211.

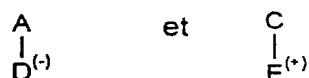
10 Lorsque la polymérisation est effectuée en solution dans l'eau, on utilise de préférence un amorceur hydrosoluble comme le persulfate de sodium ou de potassium ou un système redox.

Lorsque la polymérisation est effectuée en milieu organique ou hydroorganique, on peut également utiliser des amorceurs organiques. Pour contrôler le poids moléculaire final, la présence d'un agent de transfert peut être nécessaire dans le milieu de polymérisation.

15 Les monomères constituant les polyampholytes de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés. Lorsqu'on opère avec des monomères déjà neutralisés en solution dans l'eau, on observe, lors de la polymérisation, une autoneutralisation des groupes anioniques et cationiques entre eux ; ce qui peut provoquer une précipitation du polymère formé.

Lorsqu'on opère en milieu dilué dans l'eau, on observe, lors de la polymérisation, une expulsion totale ou partielle des contre ions X^+ et Y^- dans la solution aqueuse.

- 25 Les polyampholytes de formule (I) peuvent également être obtenus par polymérisation directe de la paire d'ions monomères :



30 selon la méthode décrite par J.C. SALAMONE dans l'article extrait du *J. Macromol. Sc. Chem. A22* (5-7) p 653-664 (1985).

35 Les polymères polyampholytes de formule (II) peuvent être obtenus par synthèse du monomère déjà bétainisé en effectuant une réaction de quaternisation puis une polymérisation. Ils peuvent également être obtenus par réalisation du polymère à groupes amines puis par quaternisation.

40 Les polymères polyampholytes de l'invention sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions allant de préférence de 0,01 à 20 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions aqueuses de l'invention peuvent contenir en plus des électrolytes minéraux ou organiques permettant de solubiliser les polymères polyampholytes.

45 Les électrolytes utilisés sont de préférence des sels hydrosolubles minéraux tels que les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux ou les sels d'aluminium d'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique ou d'acide organique comme l'acide citrique, lactique ou tartrique. Les électrolytes particulièrement préférés sont choisis parmi le sulfate de potassium, le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium, le nitrate de calcium, le nitrate d'aluminium, le nitrate de magnésium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure d'aluminium, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate d'aluminium, le citrate de sodium.

50

Ils sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 30 % en poids et plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Le pH des compositions aqueuses conformes à l'invention est ajusté de préférence entre 3 et 11 et plus particulièrement entre 5 et 9 par l'emploi d'agents alcalinisants ou acidifiants ou de tampons.

10 Les compositions selon l'invention, lorsqu'elles se présentent en particulier sous forme de shampoing comprennent une base lavante, généralement aqueuse. Cette base de tensioactifs peut également servir à solubiliser dans le milieu aqueux le ou les polyampholytes.

15 Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

20 La quantité minimale de base lavante est celle juste suffisante pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant et/ou pour solubiliser les polyampholytes présents dans la composition.

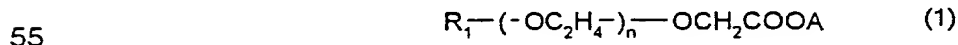
Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 30 % en poids, de préférence de 10 % à 25 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 20 % en poids, du poids total de la composition finale.

25 Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) : —

30 Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges. Les tensioactifs anioniques du type acides ou sels d'éthers carboxyliques polyoxyalkylénés sont en particulier ceux qui répondent à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

5 R₁ désigne un groupement alkyle ou alkylaryle, et n est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) pouvant varier de 2 à 24 et de préférence de 3 à 10, le radical alkyle ayant entre 6 et 20 atomes de carbone environ, et aryle désignant de préférence phényle,

10 A désigne H, ammonium, Na, K, Li, Mg ou un reste monoéthanolamine ou triéthanolamine. On peut également utiliser des mélanges de composés de formule (1) en particulier des mélanges dans lesquels les groupements R₁ sont différents.

15 Des composés de formule (1) sont vendus par exemple par la Société CHEM Y sous les dénominations AKYPOS (NP40, NP70, OP40, OP80, RLM25, RLM38, RLMQ38 NV, RLM 45, RLM 45 NV, RLM 100, RLM 100 NV, RO20, RO 90, RCS 60, RS 60, RS 100, RO 50) ou par la Société SANDOZ sous les dénominations SANDOPAN (DTC Acid, DTC).

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

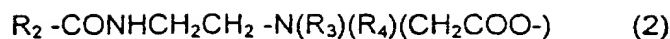
20 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols
25 ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides
35 gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras de polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀-C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

40

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

45 Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les
50 alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

55 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2528378 et US-2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



5 dans laquelle : R_2 désigne un radical alkyle d'un acide $R_2\text{-COOH}$ présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R_3 désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R_4 un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

15 B représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$, C représente $-(\text{CH}_2)_z - \text{Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ,
 X' désigne le groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ ou un atome d'hydrogène
 Y' désigne $-\text{COOH}$ ou le radical $-\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$
 R_2 désigne un radical alkyle d'un acide $R_2\text{-COOH}$ présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C_7 , C_9 , C_{11} ou C_{13} , un radical alkyle en C_{17} et sa forme iso, un radical C_{17} insaturé.

20 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL C_2M concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques :

25 Parmi les tensioactifs cationiques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxy-alkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

35 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable des compositions de l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

40 Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu contenir en outre des adjuvants usuels dans le domaine des compositions capillaires comme par exemple des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des épaississants, des adoucissants, des modificateurs de mousse, des colorants, des agents nacrant, des agents hydratants, des agents anti-pelliculaires ou antiséborrhéiques, des vitamines, des filtres solaires et autres.

45 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

50 Ces compositions peuvent se présenter sous la forme de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes ou de gels et elles conviennent principalement au lavage, au soin et/ou le coiffage des cheveux. Elles peuvent aussi se présenter sous la forme de lotions à rincer.

55 Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement non-thérapeutique des cheveux caractérisé par le fait qu'on applique directement sur les cheveux mouillés

une composition telle que définie ci-dessus, et après un éventuel temps de pause, qu'on effectue un rinçage à l'eau ; ledit procédé pouvant être répété plusieurs fois.

5 Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention confèrent aux cheveux, après rinçage, un remarquable effet coiffant qui se manifeste notamment par une facilité de coiffage et de maintien ainsi qu'un démêlage des cheveux mouillés amélioré sensiblement.

10 Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

15 EXEMPLE DE PREPARATION 1

Synthèse du copolymère de styrène sulfonate de sodium et de chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate (50/50 % mole) de formule (I).

20 Dans un réacteur avec agitation mécanique centrale, réfrigérant, thermomètre et barbotage d'azote, on introduit 49,8 g de styrène sulfonate de sodium en poudre. On introduit ensuite 63,63 g d'une solution aqueuse à 78,9 % d'extrait sec en chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate. On introduit ensuite 300 g d'eau permutée plus 2 g de persulfate de potassium (amorceur de polymérisation). Tous ces ajouts sont faits
25 à température ambiante.

On agite le milieu réactionnel à 400 tours/min pour obtenir une dissolution et une homogénéisation.

30 On effectue un barbotage d'azote. On chauffe le milieu à 72° C et on maintient cette température, sous agitation pendant 24 heures.

En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le milieu est trouble mais le polymère ne précipite pas.

35 On purifie le polymère par précipitation de la solution de synthèse dans 5 l d'eau permutée. On récupère le précipité. On sèche en étuve sous vide et à 45° C jusqu'à obtention d'un poids constant.

40 L'analyse élémentaire est conforme à celle du polymère théorique. Le rendement obtenu est de 85 %.

Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à 1 % en poids.

45 Il peut se solubiliser dans l'eau à une concentration de 1 % par l'ajout d'une quantité minimale de 3,85 % en poids de NaCl.

Il peut également se solubiliser dans une base lavante constituée de :

50 - lauryl éther sulfate de sodium 15 % en poids
- cocoylbétaïne 3 % en poids
- eau qsp 100 % en poids

à la concentration de 1 % en poids par l'ajout d'une quantité minimale de 2 % de NaCl.

55

EXEMPLE DE PREPARATION 2

Synthèse du copolymère de styrène sulfonate de sodium et de chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide (50/50 % mole).

5

On opère dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant 48,3 g de styrène sulfonate de sodium, 98,48 g d'une solution aqueuse à 52,5 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio propylméthacrylamide, 500 g d'eau permutée et de 2 g de persulfate d'ammonium.

10

L'analyse élémentaire est conforme à celle du polymère théorique. Le rendement obtenu est de 91 %.

15

Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à une concentration de 1 % en poids. Il peut se solubiliser dans l'eau à cette même concentration en présence d'au moins 5,66 % du poids de NaCl.

20

Il peut se solubiliser dans la base lavante de l'exemple 1 à cette même concentration en présence d'au moins 4,76 % en poids de NaCl.

EXEMPLE DE PREPARATION 3

25

Synthèse du copolymère de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique et de chlorure de triméthyl ammonio éthyl-méthacrylate (50/50 % mole)

30

On opère dans le même réacteur que celui mis en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant 47,42 g d'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique, 60,25 g d'une solution aqueuse à 78,9 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio-éthyl méthacrylate.

35

Avant l'introduction du monomère quaternaire, on introduit dans le réacteur le monomère sulfonique puis 200 g d'eau permutée pour une dissolution et homogénéisation à température ambiante.

40

On neutralise le monomère sulfonique par ajout de 26,3 g de NaOH à 35 %, sous agitation à température ambiante. On introduit ensuite le monomère quaternaire et on ajoute 150 g d'eau permutée et 2 g de persulfate d'ammonium. On agite, on effectue un barbotage à l'azote et on chauffe à 72° C pendant 24 heures. On obtient une solution trouble. Cette solution concentrée précipite dans l'eau mais le précipité est récupéré et purifié par précipitation de la solution de synthèse dans 5 l d'éthanol. On sèche en étuve jusqu'à obtention d'un poids constant. Le rendement obtenu est de 85 %.

45

Le polymère obtenu se dissout directement à une concentration de 1 % en poids dans la base lavante de l'exemple 1. Au delà de 4 % en poids dans cette base lavante, il faut rajouter du NaCl pour maintenir la solubilisation.

EXEMPLE DE PREPARATION 4

50

Synthèse du copolymère du sel de sodium de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique et du chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide (50/50 % mol)

55

On réalise une solution aqueuse à 49,15 % d'extrait sec en sel de sodium de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique par neutralisation de l'acide par une quantité stoechiométrique de NaOH.

5 Dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1, on introduit 103,68 g de ladite solution aqueuse puis 93,43 g d'une solution aqueuse à 52,5 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide. On ajoute ensuite 300 g d'eau permutée et 2 g de persulfate d'ammonium.

On procède ensuite dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 3. Le rendement obtenu est de 88 %.

10 Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à une concentration à 1 % et se solubilise à la même concentration en présence d'au moins 3,62 % de NaCl. Il se dissout directement à la même concentration dans la base lavante de l'exemple 1. Au delà de 5,5 % en poids, il faut ajouter un électrolyte pour maintenir sa dissolution.

15 Exemple A : Shampoing

15	Alkylpolyglucoside vendu sous le nom APG 300 par HENKEL	15 g
	Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène	18 g MA
20	Dioléate de polyéthylèneglycol (55OE) et de propylèneglycol/eau vendu par la société GOLDSCHMIDT sous le nom ANSIL 141	5 g
25	Polymère de l'exemple 1	1 g MA
	Polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyle, aminopropyle et α , Ω -silanol à 30% en microémulsion non-ionique vendue sous le nom SILBIONE 71827 par RHONE POULENC	2 g MA
30	NaCl	2 g
	Conservateurs, parfums	
35	Eau..... qsp.....	100 g
	pH ajusté à 5 par HCl	

40 On obtient un shampoing présentant de bonnes propriétés moussantes, un effet coiffant et confère au cheveux secs un toucher lisse et doux.

Exemple B : Shampoing

	Lauryl sulfate de sodium	18 g MA
5	Cocoylbétaïne	3 g MA
	Polymère de l'exemple 1	1 g MA
10	Polydiméthylsiloxane vendu sous le nom MIRASIL DM 500 000 par RHONE POULENC	2 g MA
	Mélange 1-(hexadecyloxy)-2-octadecanol/alcool cétylique (47/53)	2,5 g
15	Monoisopropanolamide d'acides de coprah	1 g
	NaCl	2 g
	Conservateurs, parfums	
20	Eau..... qsp.....	100 g

pH ajusté à 7,2 par NaOH

25 Ce shampoing apporte, après application et rinçage, un très bon démêlage des cheveux mouillés et rend les cheveux secs, souples et déliés.

Exemple C : Shampoing

30	Lauryl éther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène	10 g MA
	Lauryl sulfate d'ammonium.....	5 g MA
35	Polymère de l'exemple 1	0,5 g MA
	Polyphényltriméthylsiloxysiloxane vendu sous le nom ABIL AV 1000 par la société GOLDSCHMIDT	2 g
40	Diéthanolamide laurique.....	2 g
	Distéarate d'éthylèneglycol.....	2 g
	NaCl	3 g
45	Conservateurs, parfums	
	Eau..... qsp.....	100 g

pH ajusté à 7,8 par NaOH

50 Ce shampoing présente de bonnes propriétés lavantes et apporte, après application et rinçage, un très bon démêlage et améliore la discipline et la tenue des cheveux séchés.

55

Exemple D : Shampoing

	Lauryl éther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène	14 g MA
5	Polymère de l'exemple 1	2 g MA
	Mélange de polydiméthylsiloxane/triméthylsiloxysilicate vendu sous le nom DC 593 FLUID par DOW CORNING	0,5 g
10	Distéarate de glycol (C ₁₆ -C ₁₈ ; 30/70)	2,5 g
	Monoisopropanolamide d'acides de coprah	0,8 g
	NaCl	3 g
15	Conservateurs, parfums	
	Eau..... qsp.....	100 g
20	pH ajusté à 6 par HCl	

Ce shampoing apporte, après application et rinçage, un très bon démêlage des cheveux mouillés et améliore la brillance et la douceur des cheveux secs.

25

Exemple E : Après-shampoing

	Gomme de xanthane	1 g
30	Polymère de l'exemple 1	2 g MA
	Polydiméthyl/méthylcétyl/méthylsiloxane vendu sous le nom ABIL EM 90 par GOLDSCHMIDT	2 g
35	NaCl	3 g
	Chlorure de béhényl triméthyl ammonium vendu sous le nom GENAMIN KDMF par HOECHST.	2 g
40	Conservateurs, parfums	
	Eau..... qsp.....	100 g
45	pH = 4 (spontané)	

Cet après-shampoing apporte, après application et rinçage, un très bon démêlage des cheveux mouillés et un bon effet coiffant.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition pour le traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :
 - 10 a) un polymère polyampholyte comportant dans la chaîne ou en position latérale par rapport à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives ; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1 % en poids et à 20° C ;
 - 15 b) un organopolysiloxane, non-volatil et non-hydrosoluble de viscosité supérieure à $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (300 centistokes).
- 20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polyorganopolysiloxanes présentent une viscosité supérieure à $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (500 centistokes) et plus particulièrement supérieure à $10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (1000 centistokes).
- 25 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont choisis dans le groupe constitué par :
 - (i) les polyalkylsiloxanes ;
 - (ii) les polyarylsiloxanes ;
 - (iii) les polyalkylarylsiloxanes ;
 - 30 (iv) les gommes de silicone ;
 - (v) les résines de silicone ;
 - (vi) les polyorganosiloxanes, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ;
 - 35 (vii) les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives ;
 - (viii) les polymères siliconés greffés, à squelette organique non siliconé, constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère polysiloxane ;
 - 40 (ix) les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère organique ne comportant pas de silicone ;
 - 45 (x) ou leurs mélanges.
- 50 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les polyalkylsiloxanes sont choisis dans le groupe constitué par :
 - les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle,
 - les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux hydroxydiméthylsilyle .
- 55 5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les gommes de silicone sont des polydiorganopolysiloxanes de masse moléculaire comprise entre 200.000 et 1.000.000 seuls ou en mélange dans un solvant choisi dans le groupe constitué par les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes, les huiles polyphénylméthylsiloxanes, les isoparaffines, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridé-

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les gomme de silicone sont choisies parmi les composés suivants :

- polydiméthylsiloxane,
- 5 - poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],

10 7. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les gomme de silicone sont choisies dans le groupe constitué par :

- a) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
- b) les mélanges formés à partir d'une gomme de polydiméthylsiloxane avec une
- 15 silicone cyclique ;
- c) les mélanges de deux polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité différente.

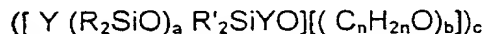
8. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les résines de polyorganosiloxane sont des systèmes siloxaniques renfermant les unités :

20 $R_2SiO_{2/2}$, $RSiO_{3/2}$, $SiO_{4/2}$, dans lesquelles R désigne un groupe hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle.

9. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes organomodifiés sont choisis parmi ceux comportant :

- 25 a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy, comportant éventuellement des groupes alkyls ;
- b) des groupements (per)fluorés ;
- c) des groupements hydroxyacylamino ;
- 30 d) des groupements thiols ;
- e) des groupements carboxylates ;
- f) des groupements hydroxylés ;
- h) des groupements alcoxylés ;
- i) des groupements acyloxyalkyls ;
- 35 j) des groupements aminés substitués ou non ;
- k) des groupements ammoniums quaternaires ;
- l) des groupements amphotères ou bétaïniques ;
- m) des groupements bisulfites.

40 10. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère bloc linéaire répond à la formule générale:



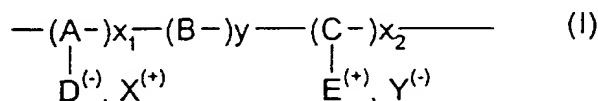
dans laquelle :

- 45 - R et R' identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- n est un nombre entier compris entre 2 et 4,
- a est un nombre entier supérieur ou égal à 5,
- 50 - b est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- c est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,

- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10.000,
 - les blocs siloxane représentent de 10% environ à 95% environ en poids du copolymère bloc,
 - le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3000.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que R et R' sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, phényle, naphtyle, benzyle, phényléthyle, tolyle, xylène et cyclohexyle.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que Y est choisi dans le groupe constitué par -R"-, -R"-CO-, -R"-NHCO-, R"-NH-CONH-R"'NHCO-, -R"-OCONH-R"'-NHCO-, où R" représente un radical éthylène, propylène ou butylène et R"' représente un groupe -C₆H₄-, -C₆H₄-C₆H₄-, -C₆H₄-CH₂-C₆H₄- ou -C₆H₄-CH(CH₃)₂-C₆H₄-.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait que les copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène sont choisis parmi ceux de formule:
- $$[C_4H_8(C_nH_{2n}O)_b - C_4H_8 - SiMe_2O(SiMe_2O)_aSiMe_2]_c$$
- où Me désigne méthyle, n est un entier de 2 à 4, a et b sont des entiers supérieurs ou égaux à 4, c est un nombre supérieur ou égal à 4.
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène ont pour motif récurrent celui de structure :
- $$[-(SiMe_2O)_xSiMe_2 - C_4H_8O - (C_2H_4O)_y - (C_3H_6O)_z - C_4H_8 -]$$
- où x est un nombre compris entre 5 et 15 inclus, y est un nombre compris entre 15 et 30 inclus ; et z est un nombre compris entre 20 et 40.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée en ce que le copolymère bloc est choisi parmi le groupe comprenant les composés suivants :
- [[(CH₃)₂SiO]₄₁ (CH₃)₂SiCH₂CH(CH₃)CH₂-O(C₂H₄O)₁₈-(C₃H₆O)₃₃CH₂CH(CH₃)CH₂]_{16.1}
- [[(CH₃)₂SiO]₃₁ (CH₃)₂SiCH₂CH(CH₃)CH₂-O(C₂H₄O)₂₀-(C₃H₆O)₂₉CH₂CH(CH₃)CH₂]_{13.3}
- [[(CH₃)₂SiO]₉ (CH₃)₂SiCH₂CH(CH₃)CH₂-O(C₂H₄O)₂₀-(C₃H₆O)₂₉CH₂CH(CH₃)CH₂]_{26.3}
- [[(CH₃)₂SiO]₁₆ (CH₃)₂SiCH₂CH(CH₃)CH₂-O(C₂H₄O)₁₈-(C₃H₆O)₂₀CH₂CH(CH₃)CH₂]_{21.5}
- [[(CH₃)₂SiO]₉ (CH₃)₂SiCH₂CH(CH₃)CH₂-O(C₂H₄O)₅-CH₂CH(CH₃)CH₂]_{4.8}
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le polyorganosiloxane est présent dans des proportions allant de 0,001 à 20 % en poids et de préférence de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte est choisi parmi les polymères répondant à la formule suivante :

5



dans laquelle :

10 - A- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe $\text{D}^{(-)}$;

- $\text{D}^{(-)}$ désigne un groupe anionique choisi dans le groupe constitué par :

- (i) ---COO^{\ominus} ;
- (ii) ---SO_3^{\ominus} ;
- (iii) ---PO_3^{\ominus} ;
- (iv) $\text{---HPO}_3^{\ominus}$;

15

- X^{+} désigne un cation provenant de la neutralisation des groupes D par une base minérale ou organique ;

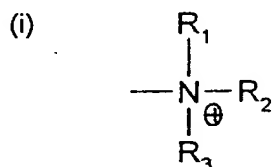
20

- B- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile ou hydrophobe ;

- C- est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe $\text{E}^{(+)}$;

25

- $\text{E}^{(+)}$ désigne un groupement cationique choisi dans le groupe constitué par :

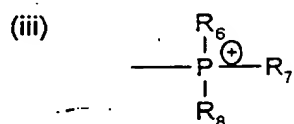


dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{--C}_{22}$, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) ;



30

dans laquelle R_4 et R_5 , identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;



où R_6 , R_7 et R_8 identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

- $Y^{(-)}$ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou par quaternisation des groupes E ;

- 5 x_1 , x_2 , y désignent respectivement la concentration en mole du groupe A, du groupe B et du groupe C

x_1 et x_2 étant identiques ou pratiquement identiques de telle sorte que la charge globale du polymère soit proche de zéro à un pH voisin de 7.

10

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que dans la formule (I), la somme $x_1 + x_2$ est supérieure ou égale à 40 % mol et y est inférieur ou égal à 60 % mol.

15

19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée par le fait que dans la formule

(I), $D^{(-)}$ désigne carboxylate et $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ D^{(-)} \end{array}$ est choisi dans le groupe constitué par les

sels des acides carboxyliques, linéaires, ramifiés ou cycliques ; les sels des diacides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques et leurs monoesters ou monoamides.

20

20. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée par le fait que dans la formule

(I), $D^{(-)}$ désigne sulfonate et $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ D^{(-)} \end{array}$ est choisi dans le groupe constitué par les

sels de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique, de l'acide vinylsulfonique, de l'acide styrène sulfonique, les sels du méthacrylate de 2-sulfoethyle.

25

21. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée par le fait que $D^{(-)}$ désigne phosphonate et $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ D^{(-)} \end{array}$ désigne un sel de l'acide vinyl phosphonique.

30

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisée par le fait que le groupe -B- est constitué par au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques en C_1 - C_{24} , linéaires, ramifiés ou cycliques, les oléfines, le styrène et ses dérivés substitués, les esters ou les amides de l'acide (meth)acrylique en C_1 - C_{24} , linéaires ramifiés ou cycliques et éventuellement par au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par des macromères siliconés présentant une fonction vinylique terminale, des monomères vinyliques, allyliques ou (meth)acryliques portant des groupes fluorés ou perfluorés.

35

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisée par le fait que le monomère $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ | \\ E^{(+)} \end{array}$ est choisi parmi les monomères (meth)acryliques,

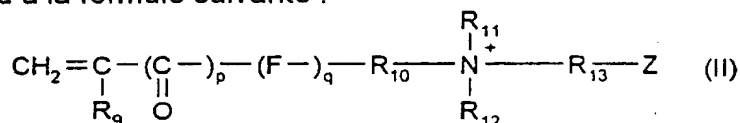
vinyliques, allyliques ou diallyliques portant une amine tertiaire E quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

40

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisée par le fait que le polymère de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de styrène sulfonate de sodium/chlorure de triméthylammonio propyl (meth) acryla-

mide, les copolymères de styrène sulfonate de sodium/triméthyl ammonio éthylmethacrylate.

25. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte répond à la formule suivante :



dans laquelle :

- 10 R_9 , R_{11} et R_{12} désignent, identiques ou différents un hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, linéaire ou ramifié ;

Z désigne $\text{COO}^{(-)}$, $\text{SO}_3^{(-)}$ ou $\text{HPO}_3^{(-)}$;

- 15 F désigne $-\text{NH}$ ou O ou forme avec le groupe R_{10} un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en $\text{C}_5\text{-C}_7$;

- R_{10} et R_{13} désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné divalent en particulier un groupe $-(\text{CH}_2)_n-$ avec n entier allant de 1 à 4 ;

- 20 R_{10} peut former avec R_{11} et R_{12} un hétérocycle en $\text{C}_5\text{-C}_7$;

p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

- 25 26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère de formule (II) est choisi dans le groupe constitué par :

- 30 - le poly 1-vinyl-2-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
 - le poly 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
 - le poly 1-vinyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
 - le poly 1-vinyl-2-méthyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
 - le poly 2-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
 - le poly 2-méthyl-5-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
 - le poly 4-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
 35 - le poly diméthyl (2-méthacryloxyéthyl) (3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
 - le polydiéthyl (2-méthacryloxyéthoxy-2-éthyl)(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
 - le poly 4-vinyl-4-(sulfobutyl) pyridinium hydroxyde ;
 - le poly N-(3-sulfopropyl) N-méthacrylamidopropyl N,N-diméthyl ammonium bétaine.

- 40 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte est présent dans des concentrations allant de 0,01 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 45 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un électrolyte minéral ou organique.

- 50 29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'électrolyte est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 30 % en poids et de préférence de 1 à 10 % en poids.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisée par le fait que le pH est ajusté entre 3 et 11.
- 5 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait qu'elle comporte en plus une base lavante constituée d'au moins un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs choisis dans le groupe des tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques.
- 10 32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que la base lavante représente de 4 à 30 % en poids du poids total de la composition.
- 15 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constituée d'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool inférieur.
- 20 34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants choisis dans le groupe constitué par les parfums, les conservateurs, les sequestrants, les épaississants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les nacrants, les hydratants, les antipelliculaires, les antiséborrhéiques, les vitamines, les filtres solaires.
- 25 35. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un liquide plus ou moins épaissi, d'une lotion, d'une crème ou d'un gel.
- 30 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée par le fait qu'elle est un produit à rincer pour le lavage, le soin et/ou le coiffage des cheveux.
37. Procédé de traitement non thérapeutique des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique directement sur les cheveux une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, que l'on effectue après un éventuel temps de pose, un rinçage à l'eau.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

de la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 529898
FR 9605917

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 709 955 (L'OREAL) 24 Mars 1995 * revendications 1-9,11,12 * * exemple 7 *	1-4, 9-17,25, 27,30, 33-37
X	GB-A-2 113 245 (L'OREAL) 3 Août 1983 * revendications 1,2,11,12,14-17,19 * * page 9, ligne 45-47 *	1,25, 27-37
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 487 (C-649) [3835] , 6 Novembre 1989 & JP-A-01 190619 (SHISEIDO), 31 Juillet 1989, * abrégé *	1,3,9, 16,25, 27,30, 31,33,36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 461 (C-645) [3809] , 18 Octobre 1989 & JP-A-01 180814 (SHISEIDO) * abrégé *	1,3,9, 16,25, 27,30, 33,36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 447 (C-642) [3795] , 6 Octobre 1989 & JP-A-01 172313 (LION), 7 Juillet 1989, * abrégé *	1,3,9, 16,25, 27,30, 31,33,36
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 156 (C-585) [3504] , 14 Avril 1989 & JP-A-63 313712 (SHISEIDO), 21 Décembre 1988, * abrégé *	1,3-6, 16,25, 27,30, 33,36

-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Janvier 1997		Peeters, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 01.82 (P04C13)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 095 (C-573), 6 Mars 1989 & JP-A-63 275515 (KANEBO), 14 Novembre 1988, * abrégé *	1,3,9, 16,25, 27,30, 31,33,36
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 379 (C-628), 22 Août 1989 & JP-A-01 128915 (SUNSTAR), 22 Mai 1989, * abrégé *	1,3,9, 16,25, 27,30, 33,36
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Janvier 1997		Peeters, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		